

полного завершения цикла литья и затвердевания отливки формообразователь-кристаллизатор убирают с технологической оси, отливку со стержнем оставляют для окончательного охлаждения, затем снижают и удаляют стержень или его остатки.

Расширению номенклатуры непрерывнолитых заготовок способствует схема непрерывного литья с открытым уровнем в составные кристаллизаторы. Суть схемы заключается в использовании нескольких кристаллизаторов, каждый из которых служит для оформления только определенной части заготовки. По такой схеме получают фланцевые заготовки колонны радиально-сверлильного станка из чугуна СЧ20 и гильзы с буртами судовых двигателей из чугуна СЧ30, разрабатывается технология непрерывного литья заготовок ступицы заднего колеса карьерных автосамосвалов из стали 40Л, где используются кристаллизаторы двух типоразмеров: нижний – для формирования фланцевой части заготовки, а верхний – для остальной ее части.

Каждая из рассмотренных технологических схем вертикального непрерывного литья имеет достоинства и недостатки, не является универсальной, но при разработке и освоении подтвердила свою жизнеспособность и может быть осуществлена для получения широкой номенклатуры отливок из различных металлов и сплавов.

УДК 621.74:669.14

В. Ю. СТЕЦЕНКО, канд. техн. наук (ИТМ НАН Беларуси)

## **ТЕРМОДИНАМИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ**

Термодинамические исследования процессов зародышеобразования при кристаллизации металлов имеют большое значение для теории модифицирования.

Считается, что термодинамическое равновесие между зародышем и расплавом устанавливается мгновенно и не зависит от условий протекания процесса кристаллизации. Поэтому для расчетов свободной энергии образования критического зародыша  $W$  используется уравнение Гиббса–Фольмера [1, 2]

$$W = \frac{1}{3} \Pi, \quad (1)$$

где  $\Pi$  – поверхностная энергия критического зародыша.

Известно, что кривизна межфазных границ существенно влияет на термодинамические параметры и равновесие фаз [1, 2]. Поэтому для исследования механизмов зародышеобразования и кристаллизации при затвердевании металлов необходимо провести термодинамические расчеты и сравнительный анализ образования критического кристаллического зародыша на подложках различной кривизны.

Рассмотрим случай зародышеобразования на плоской подложке (рис. 1). Свободная энергия образования гетерогенного зародыша на плоской подложке  $G_1$  равна

$$G_1 = -V_1 \Delta g_1 + S_{11} \sigma_{12} + S_{12} \sigma_{23}, \quad (2)$$

где  $V_1$  – объем зародыша;  $\Delta g_1$  – разность удельных объемных свободных энергий жидкой и твердой фаз;  $S_{11}$  – площадь межфазной поверхности расплав–зародыш;  $S_{12}$  – площадь межфазной поверх-

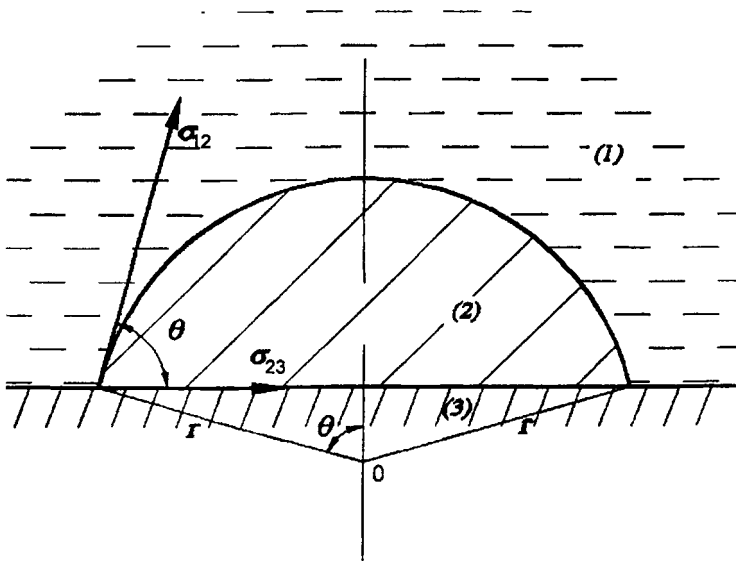


Рис. 1. Зародыш металла на плоской подложке: 1 – расплав; 2 – зародыш; 3 – подложка

ности зародыш–подложка;  $\sigma_{12}$  – межфазное поверхностное натяжение на границе зародыш–расплав;  $\sigma_{23}$  – межфазное поверхностное натяжение на границе зародыш–подложка. Величины  $V_1$ ,  $S_{11}$  и  $S_{12}$  определяются следующими уравнениями [3]:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta), \\ S_{11} &= 2\pi r^2 (1 - \cos\theta), \\ S_{12} &= \pi r^2 \sin^2\theta. \end{aligned} \quad (3)$$

Величина  $\Delta g_1$  находится из уравнения [4]

$$\Delta g_1 = L\Delta T_1/T_0, \quad (4)$$

где  $\Delta T_1$  – переохлаждение при кристаллизации зародыша на плоской подложке;  $L$  и  $T_0$  – удельная объемная теплота плавления и температура плавления.

Подставляя (4) и (3) в (2), получаем

$$G_1 = \frac{-L\Delta T_1 \pi r^3}{3T_0} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) + \pi r^2 \left[ 2\sigma_{12} (1 - \cos\theta) + \sigma_{23} \sin^2\theta \right]. \quad (5)$$

Критический радиус гетерогенного зародыша на плоской подложке  $r_{k1}$  определяем из условия  $\frac{dG_1}{dr} = 0$ :

$$r_{k1} = \frac{2T_0 \left[ 2\sigma_{12} (1 - \cos\theta) + \sigma_{23} \sin^2\theta \right]}{L\Delta T_1 (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)}. \quad (6)$$

Критический радиус гомогенного зародыша  $r_{k0}$  определяется из уравнения [4]

$$r_{k0} = \frac{2\sigma_{12}T_0}{L\Delta T_0}, \quad (7)$$

где  $\Delta T_0$  – переохлаждение при кристаллизации гомогенного зародыша.

Из уравнений (6) и (7) следует

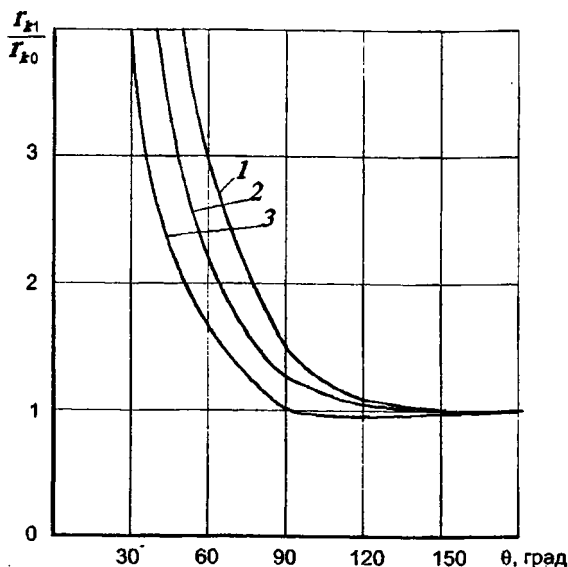


Рис. 2. Влияние  $\theta$ ,  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{23}$  на критические радиусы гомогенного и гетерогенного зародышей: 1 -  $\sigma_{23}/\sigma_{12} = 1$ ; 2 -  $\sigma_{23}/\sigma_{12} = 0,5$ ; 3 -  $\sigma_{23} = 0$

$$\frac{r_{k1}}{r_{k0}} = \frac{\left[ 2(1 - \cos\theta) + \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} \sin^2\theta \right] \Delta T_0}{(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) \Delta T_1} \quad (8)$$

Зависимости  $r_{k1}/r_{k0}$  от  $\theta$  при  $\Delta T_0 = \Delta T_1$  и различных  $\sigma_{23}/\sigma_{12}$  представлены на рис. 2.

Из полученных зависимостей следует, что критический радиус гетерогенного зародыша существенно зависит от  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{23}$  и  $\theta$  при  $\theta < 90^\circ$ . При  $\theta \geq 90^\circ$   $r_{k1}$  примерно равен  $r_{k0}$ .

Вероятность образования гетерогенного и гомогенного критических зародышей пропорциональна их свободным энергиям  $W_{k1}$  и  $W_{k0}$ . Они определяются в соответствии с уравнением (1)

$$W_{k1} = \frac{1}{3} \Pi_{k1}, \quad W_{k0} = \frac{1}{3} \Pi_{k0}, \quad (9)$$

где  $\Pi_{k1}$ ,  $\Pi_{k0}$  - поверхностные энергии критических гетерогенного и гомогенного зародышей, определяемые из уравнений

$$\Pi_{k1} = \sigma_{12}S_{11} + \sigma_{23}S_{12}, \quad \Pi_{k0} = \sigma_{12}4\pi r_{k0}^2. \quad (10)$$

Обозначим  $2\sigma_{12}(1 - \cos\theta) + \sigma_{23}\sin^2\theta = A$ , а  $(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) = B$ . Тогда в соответствии с уравнениями (9), учитывая (3), (6), (7) и (10), получаем

$$W_{k1} = \frac{4T_0^2 A^2}{3L^2 B^2 \Delta T_1^2} \left[ 2\sigma_{12}(1 - \cos\theta) + \sigma_{23}\sin^2\theta \right], \quad W_{k0} = \frac{16\sigma_{12}^3 T_0^2}{3L^2 \Delta T_0^2}. \quad (11)$$

Разделив  $W_{k1}$  на  $W_{k0}$ , с учетом значений  $A$  и  $B$  запишем

$$\frac{W_{k1}}{W_{k0}} = \frac{\left[ 2(1 - \cos\theta) + \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}}\sin^2\theta \right]^3 \Delta T_0^2}{4(1 - \cos\theta)^4 (2 + \cos\theta)^2 \Delta T_1^2}. \quad (12)$$

Зависимости  $W_{k1}/W_{k0}$  от  $\theta$  при  $\Delta T_0 = \Delta T_1$  и различных  $\sigma_{23}/\sigma_{12}$  представлены на рис. 3.

Гетерогенное зародышеобразование будет происходить при условиях  $W_{k1}/W_{k0} < 1$  и  $\sigma_{23}/\sigma_{12} < 1$ .

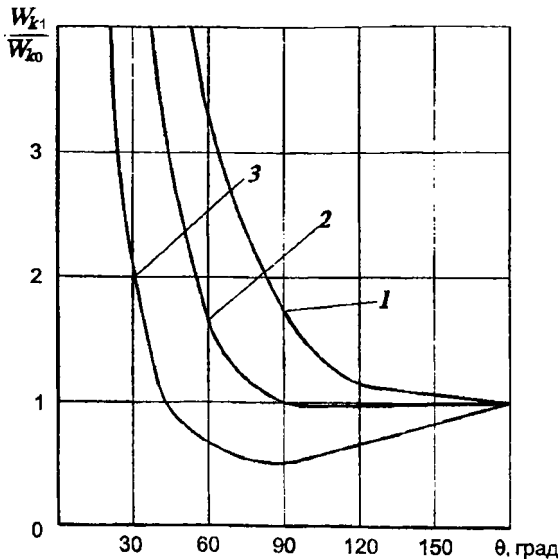


Рис. 3. Влияние  $\theta$ ,  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{23}$  на свободные энергии образования критических гетерогенной и гомогенной зародышей. 1 -  $\sigma_{23}/\sigma_{12} = 1$ ; 2 -  $\sigma_{23}/\sigma_{12} = 0,5$ ; 3 -  $\sigma_{23} = 0$

Из рис. 3 следует, что образование гетерогенных зародышей на плоской подложке происходит не при уменьшении  $\theta$ , а при его увеличении, причем при  $\theta \geq 90^\circ$ .

Наибольшая вероятность гетерогенного зародышеобразования – при  $\sigma_{23} = 0$  ( $\sigma_{23} \ll \sigma_{12}$ ) и  $\theta = 90^\circ$ . Это, по-видимому, объясняет ортогональность расположения и рост осей и ветвей дендритов друг относительно друга.

Минимальное значение  $W_{k1}/W_{k0} < 1/2$  достигается при  $\theta = 90^\circ$ . Если  $\theta = 180^\circ$ , то  $W_{k1}/W_{k0} = 1$ . Из рис. 3 и уравнения (12) следует, что по сравнению с гомогенным зародышеобразованием гетерогенное максимально снижает переохлаждение при кристаллизации зародыша на плоской подложке (в 1,4 раза). Из рис. 3 также следует, что  $W_{k1}/W_{k0} < 1$  при  $\sigma_{23}/\sigma_{12} < 0,5$ . Это означает, что для того чтобы произошло гетерогенное зародышеобразование на плоской поверхности неметаллических включений, межфазное поверхностное натяжение на границе зародыш–подложка должно быть в 2 раза и более меньше аналогичного на границе кристалл–расплав.

На плоской подложке зародыши будут формироваться при  $\theta = 90^\circ$ , причем в наибольшей степени на собственных кристаллических частицах.

Рассмотрим случай зародышеобразования при кристаллизации зародыша на выпуклой подложке радиусом  $R_2$  (рис. 4). Свободная энергия образования гетерогенного зародыша на выпуклой подложке

$$G_2 = -V_2 \Delta g_2 + S_{21} \sigma_{12} + S_{22} \sigma_{23}, \quad (13)$$

где  $V_2$  – объем зародыша,  $S_{21}$ ,  $S_{22}$  – площади межфазных поверхностей расплав–зародыш и расплав–подложка.

Величины  $V_2$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{22}$  определяются следующими уравнениями [3]:

$$V_2 = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) - \frac{\pi R_2^2}{3} (1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta), \quad (14)$$

$$S_{21} = 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha), \quad S_{22} = \pi R_2^2 (1 - \cos \beta).$$

Подставляя (14) в (13) и учитывая, что  $\Delta g_2 = L \Delta T_2 / T_0$ , где  $\Delta T_2$  – переохлаждение при кристаллизации зародыша на выпуклой подложке, получаем

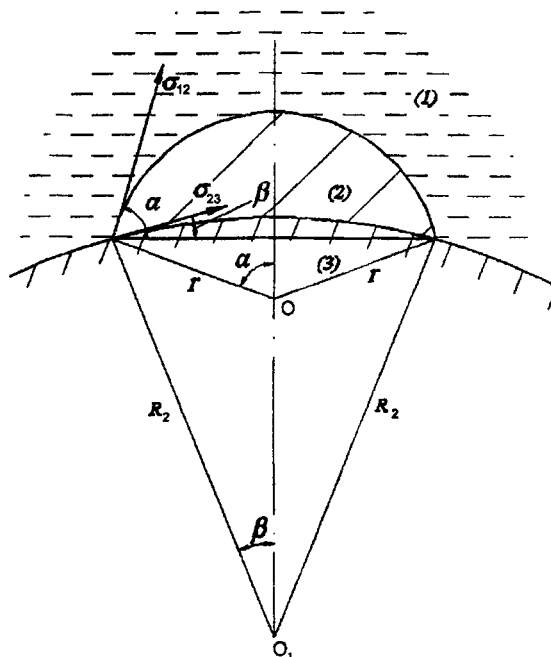


Рис. 4. Зародыш металла на выпуклой подложке: 1 – расплав; 2 – зародыш; 3 – подложка

$$G_2 = \frac{\pi L \Delta T_2}{3T_0} \left[ -r^3 (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) + R_2^2 (1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta) \right] + \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha) + \sigma_{23} 2\pi R_2^2 (1 - \cos \beta). \quad (15)$$

Из рис. 4 следует, что  $R_2 \sin \beta = r \sin \alpha$ . Отсюда  $\cos \beta$  находится из уравнения

$$\cos \beta = \sqrt{1 - \frac{r^2}{R_2^2} \sin^2 \alpha}. \quad (16)$$

Из выражения (16) видно, что если  $R_2 \geq 5r$ , то при  $\sin \alpha = 1$   $\cos \beta = 0,98$  ( $\beta = 10^\circ$ ). Поэтому при  $R_2 \geq 5r$  можно с погрешностью менее 2% принять, что  $\cos \beta = 1$ . Тогда уравнение (15) существенно упростится:

$$G_2 = -\frac{\pi r^3 L \Delta T_2}{3T_0} (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) + \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha). \quad (17)$$

Критический радиус гетерогенного зародыша на выпуклой подложке  $r_{k2}$  определяем из условия  $\frac{dG_2}{dr} = 0$ :

$$r_{k2} = \frac{4T_0 \sigma_{12}}{\Delta T_2 L (1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)}. \quad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что при  $R_2 \geq 5r_{k2}$  радиус критического зародыша не зависит от  $\sigma_{23}$ .

В соответствии с уравнением Гиббса–Фольмера свободная энергия образования критического зародыша на выпуклой подложке

$$W_{k2} = \frac{32\pi T_0^2 \sigma_{12}^3}{3\Delta T_2^2 L^2 (1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)^2}. \quad (19)$$

Разделив это выражение на  $W_{k0}$  (11), получим

$$\frac{W_{k2}}{W_{k0}} = \frac{2}{(1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)^2} \left( \frac{\Delta T_0}{\Delta T_2} \right)^2. \quad (20)$$

Уравнение (20) идентично уравнению (12) для формирования зародыша на плоской подложке при  $\sigma_{23} = 0$  ( $\sigma_{23} \ll \sigma_{12}$ ), поскольку  $\alpha = \theta$ . Поэтому при  $R_2 \geq 5r_{k2}$  реализуется случай образования зародышей на плоской подложке:  $W_{k2}/W_{k0} = 1/2$  при  $\alpha = 90^\circ$ . По сравнению с гомогенным зародышеобразованием гетерогенное на выпуклой поверхности при  $R_2 \geq 5r_{k2}$  также максимально снижает переохлаждение при кристаллизации (в 1,4 раза). Если  $R_2 < 5r_{k2}$  ( $\beta < 10^\circ$ ), то  $G_2$  увеличивается, а  $\frac{\Delta T_0}{\Delta T_2}$  будет соответственно уменьшаться, так же как и вероятность образования гетерогенного зародыша. Следовательно, с уменьшением радиуса выпуклой поверхности подложки процесс зародышеобразования затрудняется. Поэтому плоская поверхность ( $R_2 \geq 5r_{k2}$ ) для кристаллизации зародыша более предпочтительна, чем выпуклая ( $R_2 < 5r_{k2}$ ).



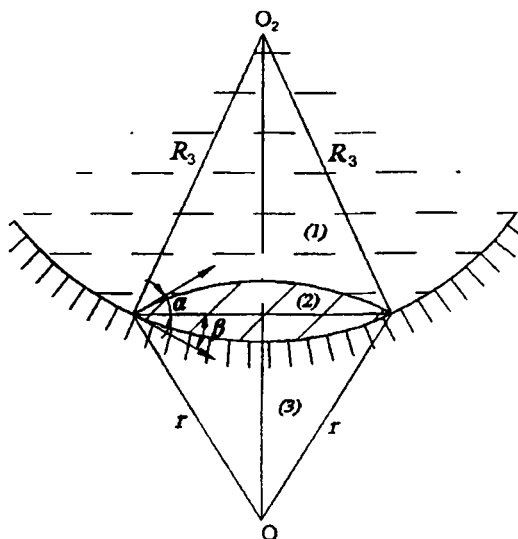


Рис. 5. Зародыш металла на вогнутой подложке: 1 – расплав; 2 – зародыш; 3 – подложка

Рассмотрим случай зародышеобразования на вогнутой подложке радиусом  $R_3$  (рис. 5).

Свободная энергия образования гетерогенного зародыша на вогнутой подложке  $G_3$  определяется уравнением

$$G_3 = -V_3 \Delta g_3 + S_{31} \sigma_{12} + S_{32} \sigma_{23}, \quad (21)$$

где  $V_3$  – объем зародыша;  $S_{31}$ ,  $S_{32}$  – площади межфазных поверхностей расплав–зародыш и расплав–подложка.

Величины  $V_3$ ,  $S_{31}$ ,  $S_{32}$  находятся из следующих уравнений [3]:

$$V_3 = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) + \frac{\pi R_3^2}{3} (1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta), \quad (22)$$

$$S_{31} = 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha), \quad S_{32} = 2\pi R_3^2 (1 - \cos \beta).$$

Подставляя (22) в (21) и учитывая, что  $\Delta g_3 = L \Delta T_3 / T_0$ , где  $\Delta T_3$  – переохлаждение при кристаллизации зародыша на вогнутой подложке, получаем

$$G_3 = \frac{\pi L \Delta T_3}{3 T_0} \left[ -r^3 (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) - R_3^2 (1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta) \right] + \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha) + \sigma_{23} 2\pi R_3^2 (1 - \cos \beta). \quad (23)$$

По аналогии с выпуклой поверхностью рассмотрим случай  $R_3 \geq 5r$ , тогда  $\cos \beta = 1$ , а уравнение (23) упростится:

$$G_3 = -\frac{\pi r^3 L \Delta T_3}{3T_0} (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) + \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha). \quad (24)$$

Критический радиус гетерогенного зародыша на вогнутой сферической подложке  $r_{k3}$  определяется из условия  $\frac{dG_3}{dr} = 0$ :

$$r_{k3} = \frac{4T_0 \sigma_{12}}{\Delta T_3 L (1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)}. \quad (25)$$

В соответствии с уравнением Гиббса–Фольмера свободная энергия образования критического зародыша на вогнутой подложке

$$W_{k2} = \frac{32\pi T_0^2 \sigma_{12}^3}{3\Delta T_3^2 L^2 (1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)^2}. \quad (26)$$

Разделив это выражение на  $W_{k0}$  (11), получим

$$\frac{W_{k3}}{W_{k0}} = \frac{2}{(1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)^2} \left( \frac{\Delta T_0}{\Delta T_3} \right)^2. \quad (27)$$

Уравнение (27) идентично уравнению (12) для формирования зародыша на плоской подложке при  $\sigma_{23} = 0$  ( $\sigma_{23} \ll \sigma_{12}$ ), поскольку  $\alpha = \theta$ . Поэтому при  $R_3 \geq 5r_{k3}$  реализуется случай образования зародыша на плоской подложке:  $W_{k3}/W_{k0} = 1/2$  при  $\alpha = 90^\circ$ . Отсюда следует, что по сравнению с гомогенным зародышеобразованием гетерогенное на вогнутой поверхности при  $R_3 \geq 5r_{k3}$  максимально снижает переохлаждение при кристаллизации (в 1,4 раза).

Если  $R_3 < 5r_{k3}$  ( $\beta < 10^\circ$ ), то  $G_3$  уменьшается, а  $\frac{\Delta T_0}{\Delta T_3}$  увеличивается, так же как и вероятность образования гетерогенного зародыша. Следовательно, с уменьшением радиуса вогнутой поверхности процесс зародышеобразования ускоряется. Поэтому вогнутая подложка при  $R_3 < 5r_{k3}$  более предпочтительна, чем плоская.

Из уравнения (23) с учетом  $r \sin \alpha = R_3 \sin \beta$  следует, что минимальное значение  $G_3^M$  достигается при  $\cos \alpha = 0$ ,  $\cos \beta = 0$  и  $r = R_3$ . Подставляя эти значения в уравнение (23), получаем

$$G_3^M = -\frac{4\pi L\Delta T_3 r^3}{3T_0} + \sigma_{12} 2\pi r^2 + \sigma_{23} 2\pi r^2. \quad (28)$$

Минимальный радиус гетерогенного зародыша  $r_{k3}^M$  на вогнутой сферической подложке определяется из условия  $\frac{dG_3^M}{dr} = 0$ :

$$r_{k3}^M = \frac{(\sigma_{12} + \sigma_{23})T_0}{L\Delta T_3}. \quad (29)$$

В соответствии с уравнением Гиббса–Фольмера энергия образования критического зародыша радиусом  $r_{k3}^M$

$$W_{k3}^M = \frac{2\pi T_0^2 (\sigma_{12} + \sigma_{23})^3}{3L^2 \Delta T_3^2}. \quad (30)$$

Разделив эти выражения на  $W_{k0}$ , получим

$$\frac{W_{k3}^M}{W_{k0}} = \frac{(\sigma_{12} + \sigma_{23})^3}{\sigma_{12}^3 8} \left( \frac{\Delta T_0}{\Delta T_3} \right)^2. \quad (31)$$

При  $\Delta T_0 = \Delta T_3 \frac{W_{k3}^M}{W_{k0}} < 1$  при  $\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} < 1$ . Это означает, что для того чтобы произошло гетерогенное зародышеобразование на вогнутой поверхности неметаллического включения, поверхностное натяжение на границе зародыш–подложка должно быть меньше, чем аналогичное на границе кристалл–расплав. Таким образом, получено доказательство основного условия гетерогенной кристаллизации на подложке примесного включения.

На вогнутой подложке критические зародыши будут формироваться при  $\alpha = 90^\circ$ , причем наиболее интенсивно на собственных кристаллических частицах. В этом случае  $\sigma_{23} = 0$ . Активными центрами гетерогенного образования зародышей могут быть их скоагулированные агрегаты. Из уравнения (31) следует, что по сравнению с гомогенным зародышеобразованием гетерогенное (при  $\sigma_{23} = 0$  и  $\Delta T_0 = \Delta T_3$ ) максимально снижает переохлаждение при кристаллизации на вогнутой подложке (в 2 раза). Для плоских поверхностей

этот показатель равен 1,4. Это означает, что гетерогенные зародыши при затвердевании металла будут образовываться в первую очередь в нановпадинах и открытых нанопорах размером  $R_3 < 5r_{k3}$  неметаллических частиц (если  $\sigma_{23} < \sigma_{12}$ ) и собственных металлических кристаллических образований.

Как было доказано выше, главным условием образования зародышей на вогнутой подложке является  $\sigma_{23} < \sigma_{12}$ . Если  $\sigma_{23} \geq \sigma_{12}$ , то реализуется гомогенный процесс. Для плоской поверхности он проходит при  $\sigma_{23} \geq 0,5\sigma_{12}$ . Для оценки зародышеобразующей эффективности неметаллических частиц необходимы экспериментальные данные по  $\sigma_{23}$  для металлических расплавов. К сожалению, эти главные оценочные величины в литературе отсутствуют. Однако межфазное поверхностное натяжение  $\sigma_{23}$  можно оценить по трем основным критериям:

1) по правилу Данкова–Конобеевского: межфазное поверхностное натяжение минимально, если кристаллические решетки двух контактирующих фаз идентичны, а по кристаллографическим параметрам отличаются не более чем на 15% [4];

2) по формуле Бачинского: межфазная поверхностная энергия минимальна, если разность плотностей двух контактирующих фаз минимальна [5];

3) по однотипности (родственности) связей между атомами каждой из фаз: межфазное поверхностное натяжение минимально, если между фазами есть взаимодействие [6].

Согласно классической теории модифицирования, гетерогенными центрами зародышеобразования в металлах в основном являются их окислы [7–9]. В табл. 1 для сравнительного анализа по трем перечисленным выше критериям представлены физико-химические параметры металлов и их оксидов. Удельное электросопротивление ковенно характеризует вид связи между атомами.

Из табл. 1 следует, что для системы металлический зародыш-окисел  $\sigma_{12} < \sigma_{23}$ , поскольку кристалл от своего расплава очень мало отличается по плотности и имеет родственную с ним металлическую связь. Поэтому межфазное поверхностное натяжение между металлом и его расплавом минимально.

Таблица 1. Физико-химические свойства металлов и их оксидов [10, 11]

Фаза	Сингония	Период решетки, нм			Температура плавления, °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Удельное электросопротивление, Ом · м
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
δ-Fe	Кубическая	0,293	—	—	1538	7860	128 · 10 <sup>-8</sup>
δ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Кубическая	0,838	—	—	1583	5200	77 · 10 <sup>-4</sup>
Al	Кубическая	0,405	—	—	660	2700	11 · 10 <sup>-8</sup>
δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гексагональная	0,570	—	1,180	2047	2400	4 · 10 <sup>8</sup>
Cu	Кубическая	0,362	—	—	1084	8920	8,4 · 10 <sup>-8</sup>
CuO	Моноклинная	0,468	0,343	0,513	1336	6400	1 · 10 <sup>-3</sup>
Zn	Гексагональная	0,267	—	0,495	421	7140	37 · 10 <sup>-8</sup>
ZnO	Гексагональная	0,325	—	0,521	1975	5660	59 · 10 <sup>-2</sup>
Pb	Кубическая	0,495	—	—	328	9523	103 · 10 <sup>-8</sup>
PbO	Тетрагональная	0,398	—	0,503	886	9530	2,6 · 10 <sup>5</sup>
Mg	Гексагональная	0,321	—	0,521	650	1740	17 · 10 <sup>-8</sup>
MgO	Кубическая	0,421	—	—	2800	3650	1 · 10 <sup>7</sup>
Cd	Гексагональная	0,298	—	0,562	321	8650	34 · 10 <sup>-8</sup>
CdO	Кубическая	0,47	—	—	826	6950	67

На основании проведенного термодинамического и оценочного анализа зародышеобразования на подложках с различной кривизной поверхности можно утверждать, что образование критических зародышей в обычных (равновесных) условиях должно идти по гомогенному механизму, поскольку для оксидов выполняется условие  $\sigma_{12} < \sigma_{23}$ . На основании проведенного анализа следует полагать, что гетерогенное зародышеобразование в основном должно происходить на собственных кристаллах затвердевающего расплава.

Эти положения, следующие из термодинамического анализа процесса зародышеобразования на подложках различной кривизны, определяют существование в расплаве нанокристаллических дозародышей и зародышей металлов. Их стабильное существование в жидком металле будет иметь место в случае существенного снижения  $\sigma_{12}$  при уменьшении радиуса кристалла до значения 5–50 нм. Именно в этом диапазоне находятся критические радиусы зародышей металлов при их кристаллизации [12]. Существенное (во много раз) снижение межфазного поверхностного натяжения на границе кристалл–расплав приводит к стабилизации жидкого металла как

коллоидной системы с нанокристаллами металла [13]. При перегреве расплава они растворяются до определенного минимального наноразмера, а далее его уменьшение термодинамически не выгодно, поскольку затраты энергии на растворение нанокристалла не компенсируются уменьшением поверхностной энергии.

Известно, что с уменьшением размера кристалла его межфазное поверхностное натяжение с собственным расплавом также уменьшается [1]. В области очень малых нанорадиусов кривизны справедливо уравнение Русанова [2]:

$$\sigma_{12}(r) = kr, \quad (32)$$

где  $k$  – константа.

Коэффициент  $k$  можно определить из условия минимума свободной энергии образования гомогенного сферического зародыша  $G$ , которая находится из уравнения

$$G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \sigma_{12}(r), \quad (33)$$

где  $\Delta g$  – разность удельных, объемных, свободных энергий жидкой и твердой фаз, определяемая уравнением [4]:

$$\Delta g = \frac{L\Delta T_0\rho}{T_0M}, \quad (34)$$

где  $M$  и  $\rho$  – молекулярная масса и плотность.

Подставляя уравнения (32) и (34) в уравнение (33), из условия  $\frac{dG}{dr} = 0$ , получаем

$$k = \frac{L\Delta T_0\rho}{3T_0M}. \quad (35)$$

Подставив полученное значение  $k$  в уравнение (32), запишем

$$\sigma_{12}(r) = \frac{L\Delta T_0\rho r}{3T_0M}. \quad (36)$$

Определим межфазное поверхностное натяжение на границе критического зародыш–расплав при  $\Delta T_0 = 1\text{К}$  и сравним с экспериментальными значениями  $\sigma(r)$  при  $r \rightarrow \infty$  для различных металлов (табл. 2) [14].

Таблица 2. Межфазные поверхностные натяжения критических зародышей металлов [10, 14]

Металл	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	M, г	$T_0$ , К	L, Дж/моль	$\sigma_{12}(r) \cdot 10^3$ , Н/м		
					$r \rightarrow \infty$	$r = 5$ нм	$r = 50$ нм
Fe	7860	56	1811	13800	204	1,8	18
Cu	8960	64	1357	13100	177	2,3	23
Al	2700	27	934	10800	93	2,0	20
Sn	7300	119	505	7200	59	1,5	15
Pb	11300	207	601	4860	33	0,8	18

Из табл. 2 следует, что уменьшение размеров кристаллов металлов до значений 100–10 нм приводит к уменьшению межфазного поверхностного натяжения с расплавом в 7–70 раз. Особенно большое снижение  $\sigma_{12}(r)$  наблюдается для критического зародыша железа радиусом 5 нм – в 113 раз.

Существенное влияние радиуса зародыша на его межфазное поверхностное натяжение с расплавом не изменяет результатов термодинамического сравнительного анализа по зародышеобразованию на различных подложках, поскольку при  $\theta \geq 90^\circ$  и  $\alpha \geq 90^\circ$  радиусы гомогенного и гетерогенного сферических зародышей примерно равны, а значит, равны и межфазные поверхностные натяжения на границе расплав–нанокристалл.

Следовательно, в жидком металле помимо короткоживущих кластеров могут реально существовать ультрадисперсные стабильные кристаллические частицы металла, имеющие границы раздела с расплавом и находящиеся с ним в равновесии. Кроме того, в жидком металле долгое время будут находиться недорастворившиеся относительно крупные кристаллы металла, поскольку скорость их растворения уменьшается при снижении межфазного поверхностного натяжения. По-видимому, эти частицы определяют структурную наследственность в металлах при их повторном переплаве и затвердевании, поскольку собственные кристаллы являются сильными эффективными катализаторами зародышеобразования. Поэтому наиболее перспективным способом модифицирования металлов является введение в расплав непосредственно перед его затвердеванием неболь-

ших количеств собственных мелких структурно-высокодисперсных частиц. Их поверхность должна быть не круглая, а плоская либо вогнутая с множеством нанопор, в которых в первую очередь будут образовываться зародыши при затвердевании металла. Лучшим способом получения таких модифицирующих частиц является литье методом закалочного затвердевания с последующей механической обработкой отливок на мелкую стружку [15–17]. Высокая скорость затвердевания, которую обеспечивает этот метод, позволяет получать наноструктурные силумины с дисперсностью кристаллов эвтектического кремния 200–250 нм [17]. При давлении охлаждающей жидкости свыше 3 атм можно получать более высокодисперсную структуру. Поэтому метод литья закалочным затвердеванием является перспективным способом получения отливок из металлов с нанопористой структурой, которая наиболее эффективна при модифицировании.

Таким образом, следует полагать, что основными механизмами процессов зародышеобразования при затвердевании металлов являются гомогенный и гетерогенный на собственных нерастворенных нанокристаллах, которые относительно длительное время в расплаве могут находиться в высокодисперсном и (или) стабильно в коллоидном состоянии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий А. А., Белашенко Д. К., Бокштейн Б. С. и др. Физико-химические основы металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1973.
2. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967.
3. Выгодский М. Я. Справочник по элементарной математике. – М.: Наука, 1967.
4. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов. – М.: Машиностроение, 1976.
5. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Технико-теоретическая литература, 1957.
6. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е. и др. Физическое металловедение. – М.: Metallurgizdat, 1955.
7. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали. – М.: Металлургия, 1976.
8. Крещановский Н. С., Сидоренко Н. Ф. Модифицирование стали. – М.: Металлургия, 1970.
9. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1964.



10. Свойства элементов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – Ч. 1.
11. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978.
12. Салли И. В. Кристаллизация сплавов. – Киев: Наукова думка, 1974.
13. Вертман А. А., Самарин А. М. Свойства расплавов железа. – М.: Наука, 1969.
14. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968.
15. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Casting of silumins with nanostructure eutectic silicon // The 66<sup>th</sup> World Foundry Congress 6–9 September 2004 (Istanbul). – P. 1349–1354.
16. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Получение отливок из заэвтектического силумина методом литья закалочным затвердеванием // Литье и металлургия. – 2005. – № 2. – С. 142–144.
17. Стеценко В. Ю., Радько С. Л., Харьков С. А. и др. Повышение эффективности охлаждения отливок из силуминов при литье закалочным затвердеванием // Литье и металлургия. – 2006. – № 2. – С. 128–129.

УДК 621. 74: 669.14

В. Ю. СТЕЦЕНКО, канд. техн. наук (ИТМ НАН Беларуси)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТАЛИ

Для модифицирования структуры стали в качестве модификаторов применяют магний, кальций, церий, кремний, алюминий и барий. Они существенно снижают переохлаждение при затвердевании стального слитка [1–3]. В настоящее время теория модифицирования стали недостаточно разработана, многие ее положения носят противоречивый характер.

Классическая теория модифицирования связывает существенное уменьшение кристаллизационного переохлаждения при воздействии модификаторов с активным зародышеобразующим действием изоморфных примесей. При модифицировании стали магнием в основном образуются частицы  $MgO$ ,  $MgS$  и  $Mg_3N_2$ . По параметру  $a$  их кристаллические решетки более чем на 15% отличаются от  $\delta$ -Fe ( $a = 0,293$  нм). Кроме того, известно, что частицы  $MgO$  не смачиваются жидким железом [4]. Следовательно, продукты модифици-